



TITLE:

有機置換基の反応性への影響（第Ⅲ報）置換有機酸の酸度理論

AUTHOR(S):

李, 泰圭

CITATION:

李, 泰圭. 有機置換基の反応性への影響（第Ⅲ報）置換有機酸の酸度理論. 物理化学の進歩 1943, 17(1): 32-47

ISSUE DATE:

1943-01-30

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/46338>

RIGHT:

有機置換基の反應性への影響 (第 III 報)

置換有機酸の酸度理論

李 泰 圭

I 序 論

前世紀の末期に於て W. Ostwald¹⁾ によりて有機酸の解離恒数が測定され發表されて以來、多くの研究者の注意は置換基の酸度に及ぼす影響に向けられた。之に關する從來の理論を大別すると次の二つとなる。

電子移動説 (結合傳達説) 此の素朴なる概念は第 I 報の序論に於て既に述べられた。即ち置換基の影響は化學結合を通して解離性の水素に傳はるものであつて、其の本性を分子内に起る電子移動にあるとするのである。此の説は W. Ostwald¹⁾ に依つて既に暗示されて居たのであるが G. N. Lewis,²⁾ Ingold³⁾ 等に依つて發展されたものである。

電場説 (空間傳達説) 之は置換基の影響は化學結合を通して解離性の水素原子に及ぶのではなく、空間 (溶媒) を通して直接後者に及ぶとするのである。即ち置換基の作る電場に依るとする。此の説は Bjerrum⁴⁾ に依りて唱導されてより Kirkwood 及 Westheimer⁵⁾ 及 Jenkins⁶⁾ に依りて改良されて居る。

著者は第 I 報に於て置換基の誘導效果及共鳴效果を量子力學的に考察し、是等の化學結合による傳達を定量的見地に於て論じた。即ち從來の電子移動説に定量的根據を與へたのである。本報に於ては第 I 報の理論を應用して酸度に及ぼす置換基の影響を考察しようとする。尚ほ空間傳達説に對する論議は本報の終りに於てなされるであらう。

II 酸度に對する置換基の影響の嚴密なる考察

RCOOH なる酸分子が $\text{RCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{RCOO}^-$ の如く解離するに要する仕事、即ち自由エネルギーの變化 $\Delta F^\circ = -RT \ln K$ (但し K は此の解離平衡の平衡恒數) は Magee, 李及 Eyring⁷⁾ に依りて指摘されたる如く酸分子を中性基 RCOO 及 H に解離するに要する

1) Ostwald, *Z. physik. Chem.*, **3** 418 (1889).

2) 第 I 報の文獻 3), 4), 5, 及 6) 參照。

3) Bjerrum, *Z. physik. Chem.*, **106**, 219 (1923).4) Kirkwood and Westheimer, *J. Chem. Phys.*, **6**, 506, 513 (1938); Westheimer and Shookhoff, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 555 (1939); Westheimer, *ibid.*, **61**, 1977 (1939).5) Jenkins, *J. Chem. Soc.*, 640, 1137, 1780 (1939).6) Magee, Li and Eyring, *J. Chem. Phys.*, **9**, 419 (1941).

エネルギーと此の兩者を荷電するに要するエネルギーの和と考へることが出来る。而して後者は凡ての酸に對して略々同一と考へられるが故に、置換基の影響は主に前者の差異にある如く考へられる。即ち置換基の作用に依りて O—H 結合が強くなりたる時には此の中性解離に要する仕事は大となるべく、亦逆の場合も眞である。従つて前者の場合には弱酸を生じ、後者の場合には強酸を生ずる。今斯かる假定の下に置換基の酸度に對する影響を考察せんとする。

置換基の解離恒数を K_X 、非置換酸のそれを K_H とする。然らば

$$\ln \frac{K_X}{K_H} = -\frac{\delta J F^\circ}{RT} \quad (1)$$

を得る。茲に於て $\delta J F^\circ$ は置換及非置換酸の解離に於ける仕事の差である。今之を前記中性解離に要する仕事の兩酸に於ける差とすれば、之は主として兩者に於ける $RCOO$ 及 H 間の靜電的引力の差に起因する。即ち

$$\delta J F^\circ = -\sum_i \frac{e_X(i)e_X(H) - e_H(i)e_H(H)}{r_i D_i}$$

茲に於て $e_X(H)$ 及 $e_X(i)$ は大々置換酸に於ける解離性水素とそれより i 番目の原子の電荷を示し、 $e_H(i)$ 及 $e_H(H)$ は非置換酸に於ける相當量を示す。 r_i は H 原子と i 番目の原子間の距離、 D_i は此の兩者間の媒質の透電恒数である。今置換基に依りて i 番目の原子及解離性水素に誘導されたる電荷を夫々 $\epsilon(i)$ 及 $\epsilon(H)$ とすれば $\epsilon(i) = e_X(i) - e_H(i)$ 及 $\epsilon(H) = e_X(H) - e_H(H)$ である。然らば $\epsilon(i)$ 及 $\epsilon(H)$ が小であるとの假定の下に

$$\delta J F^\circ = -\sum_i \frac{e_H(i)\epsilon(H) + \epsilon(i)e_H(H)}{r_i D_i} \quad (2)$$

を得る。(2)に於て D_i は所謂有效透電恒数にして、原子間の距離に關係するものである。今解離性水素とそれに結合せる酸素間の透電恒数を D_1 とすれば、之は他の D_i に比し最小にして、之を眞空に於けるが如く 1 と置き得る。何となれば O—H の間には他の分子が存在しないからである。水溶液に於て D_2, D_3 等を 80 (水の透電恒数)に置くことは出来ないが少くとも D_1 に比し一桁程大なるものと想像される。故に (2) は一次近似に於て

$$\delta J F^\circ = -\frac{e_H(O)\epsilon(H) + \epsilon(O)e_H(H)}{r_1 D_1} \quad (3)$$

と書き得る。(3)に於て $\epsilon(H)$ 及 $\epsilon(O)$ は同符號電荷であるが $e_H(O)$ 及 $e_H(H)$ は異符號である。尚ほ $\epsilon(H) = f\epsilon(O)$ 、 $e_H(O) = -f'e_H(H)$ にて、 f 及 f' は或一定の分數を意味する。斯かる關係を (3) に代入すると

$$\delta J F^\circ = -\frac{f\epsilon(O)e_H(H)}{r_1 D_1} = -a\epsilon(O) \quad (4)$$

なる關係を得る。⁷⁾ (4) 式の a なる恒数を理論的に計算するには $e_H(H)$ 即ち COOH 基の分極度を計算する必要がある。之の計算は困難なるが故に實驗と一致する様 75% の分極度を假定すると、 $a=1/1.3$ (電子單位/Å) と置き得る。之は第 I 報の $a=1/1.6$ より稍々大なる値である。但し 75% なる分極度は H_2O ($\mu=1.84 \text{ D}$) に於ける $\text{O}-\text{H}$ 結合の分極度の約 2 倍にて、合理的な値なる如く考へられる。

(1) 脂肪酸の比較酸度

扱て (4) 式の a に就き以上の如き數値が與へられれば、(1) 式及置換基の構造電荷 $e_s(X)$ (第 I 報 第 1 表 参照) より置換及非置換脂肪酸の比較酸度 K_X/K_H を求めることが出来る。此の場合 $e(O)$ の計算方法は次の如くである。例へばクロ、醋酸に於て Cl の誘導効果による電荷分布は第 I 報の結果によりて第 1 圖の如く與へられる。故に第 I 報に於ける如く、誘導電荷の總和を Cl の構造電荷 $e_s(X)$ に等置し (Cl に結合せる炭素の電荷 $e(C_1)$ を求めることが出来る。従つて解離性水素に結合せる酸素の電荷 $e(O)$ は次の如く與へられる。

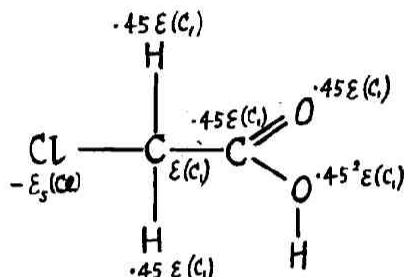


Fig. 1. Charge distribution in $\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$.

$$e(C_1) = e_s(\text{Cl}) / (1 + 4 \times .45 + .45^2) \\ e(O) = .45^2 e(C_1)$$

$$e(O) = \frac{0.45^2 e_s(\text{Cl})}{1 + 4 \times .45 + .45^2} \quad (5)$$

(2) 芳香酸の比較酸度

置換芳香酸の比較酸度の計算は之をメタ酸とパラ酸に分類して述べた方が便利である。何となれば前者に於ては誘導効果のみが影響するに對し、後者に於ては之と共に共鳴効果が影響するからである。

(A) m-芳香酸の比較酸度

此の場合に於ける比較酸度の計算方法は置換脂肪酸の場合と略々同様である。m-芳香酸例へば $\text{Cl}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{COOH}$ に於ける誘導電荷の分布は第 2 圖の如くである (第 I 報 第 1 圖 参照)。茲に於て、第 I 報に於ける如く、 $e_s(\text{Cl}) = (6 + 5 \times 0.45) e_1$ であるが、 $0.45 e_1 = (1 + 1 + .45) e_1'$ なる假定を用ひた。即ち COOH 基に於ける總電荷は他の核炭素に結合せる水素のそれに等しいとしたのである。斯かる假定の下に m-酸の解離性水素に結合せる酸素の電荷 $e_m(O)$ は次の如く與へられる。

$$e_m(O) = \frac{e_s(X)}{6 + 5 + .45} \times \frac{.45^2}{2 + 0.45} \quad (6)$$

7) $\text{O}-\text{H}$ 結合は分極されてゐるが故に「 $\ll 0.45$ の如く考へられる。」も小なる數と考へられるが故に (4) に於て $C \approx 1$ である。

他の酸に就ても同様の計算が應用される。

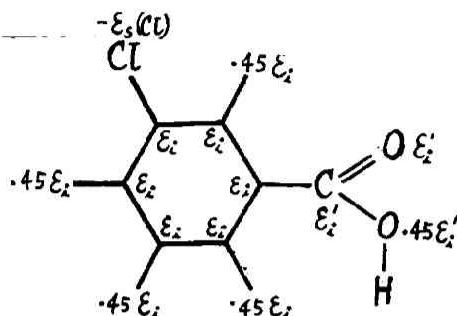


Fig. 2. Charge distribution due to inductive effect in $m\text{-Cl}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{COOH}$.

$$\epsilon_i = \epsilon_s(\text{Cl}) / (6 + 5 \times .45)$$

$$\epsilon_i' = .45\epsilon_i / (2 + .45)$$

$$\epsilon_m(\text{O}) = .45\epsilon_i'$$

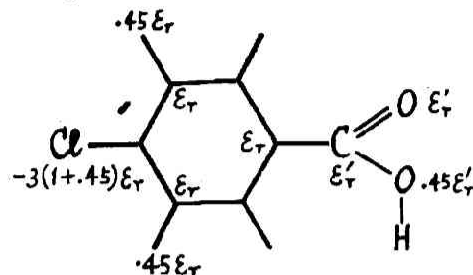


Fig. 3. Charge distribution due to resonance effect in $p\text{-Cl}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{COOH}$.

$$\epsilon_r' = .45\epsilon_r / (2 + .45)$$

$$\epsilon_r(\text{O}) = .45\epsilon_r'$$

(B) p-芳香酸の比較酸度

p-酸の場合には、Cl の誘導効果に依る第2圖の如き電荷分布の他に、第3圖の如き共鳴効果に依る電荷分布が重なる。此の場合に於ても第2圖と同様、 $0.45\epsilon_r = (1 + 1 + 0.45)\epsilon_r'$ なる關係が假定された。故に水酸基性酸素に誘起される共鳴電荷 $\epsilon_r(\text{O})$ は次の如く與へられる。

$$\epsilon_r(\text{O}) = \frac{0.45^2 \epsilon_r}{2 + 0.45} \quad (7)$$

従つて $\epsilon_p(\text{O})$ は (6) 及 (7) の和にて與へられるべきであるが、實驗と一致せしめる爲には、 $\epsilon_p(\text{O})$ は次の如く與へられなければならない。

$$\epsilon_p(\text{O}) = \epsilon_m(\text{O}) + \frac{1}{2} \epsilon_r(\text{O}) \quad (8)$$

此の理由は後に考察されるであらう。故に ϵ_r が分れば (6)、(7) 及 (8) に依りて $\epsilon_p(\text{O})$ が計算され、従つて p-置換酸の比較酸度 K_X/K_H が計算される。

共鳴電荷、 $\epsilon_r = \epsilon_p(\text{C}) - \epsilon_m(\text{C})$ 、は第Ⅱ報第20表に示されてゐる。今是等の値と共に双極子能率より求めたる此の値を表示すれば第1表の如くである。

双極子能率より ϵ_r を求める方法は次の多くである。第Ⅱ報に於ける如く、一置換ベンゼンの双極子能率は置換基の誘導効果による部分と共鳴効果による部分とよりなるとする。即ち

$$\mu_{\text{C}_6\text{H}_5\text{X}} = \mu_{\text{ind}} + \mu_{\text{res}} \quad (9)$$

を假定する。茲に於て μ_{ind} 及 μ_{res} は第Ⅱ報の (5) 式及 (8) 式に依りて夫々次の如く考へられる(尚ほ第Ⅰ報の第1圖及第3圖参照)。

$$\mu_{\text{ind}} = -e_d(X) \left\{ d_b + d_{\text{CX}} + \frac{.45}{6 + 5 \times .45} (d_b + d_{\text{CX}}) \right\} \quad (10)$$

$$\mu_{\text{res}} = -3(1 + .45) \epsilon_r (d_b + d_{\text{CX}}) \quad (11)$$

Table 1.
Resonance charge, e_r , on the nuclear carbon of C_6H_5X .

Substituent	$e_r \times 10^{10} e.s.u.$	Method	Ref.
F	-0.141	Dipole moment: $\mu_{C_6H_5F} = 1.57$ D (gas)	1)
	-0.0896	Rate of nitration	2)
Cl	-0.100	Dipole moment: $\mu_{C_6H_5Cl} = 1.70$ D (gas)	1)
	-0.0879	Rate of nitration	2)
Br	-0.0815	Dipole moment: $\mu_{C_6H_5Br} = 1.71$ D (gas)	3)
	-0.0855	Rate of nitration	2)
I	-0.0775	Dipole moment: $\mu_{C_6H_5I} = 1.30$ D	4)
	-0.0834	Rate of nitration	2)
CH ₃	-0.0404	Rate of nitration	2)
NH ₂	-0.0121	Dipole moment: $\mu_{C_6H_5NH_2} = 1.55$, $\mu_{n-C_5H_7NH_2} = 1.39$ (gas)	4)
NO ₂	0.0129	Dipole moment: $\mu_{C_6H_5NO_2} = 4.19$, $\mu_{C_2H_5NO_2} = 4.03$ (gas)	4)
	0.057	Rate of nitration	2)
CN	0.0715	Dipole moment: $\mu_{C_6H_5CN} = 4.37$, $\mu_{n-C_5H_7CN} = 3.46$	4)
COOH	0.0149	Dipole moment: $\mu_{C_6H_5COOH} = 1.78$, $\mu_{CH_3CH_2COOH} = 1.59$ (gas)	5) 4)
	0.0460	Rate of nitration	2)
OH	-0.0276	Dipole moment: $\mu_{C_6H_5OH} = 1.73$, $\mu_{(CH_3)_2COH} = 1.65$	4)
CH ₃ O	-0.208	Dipole moment: $\mu_{CH_3OC_6H_5} = 1.23$, $\mu_{CH_3OCH_3} = 1.32$ (gas)	4)
C ₂ H ₅ O	-0.223	Dipole moment: $\mu_{C_2H_5OC_6H_5} = 1.28$ (gas), $\mu_{C_2H_5OC_2H_5} = 1.46$ (gas)	4)

1) McAlpine and Smyth, *J. Chem. Phys.*, **3**, 55 (1935).

2) Ri, The second report of this work: Ri and Eyring, *J. Chem. Phys.*, **8**, 433 (1940).

3) Groves and Sugden, *J. Chem. Soc.*, 971 (1935).

4) *Trans. Farad. Soc.*, **30** (1934), Appendix.

5) Brooks and Hobbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 2851 (1940).

故に C_6H_5X の双極子能率 $\mu_{C_6H_5X}$ と第 I 報第 1 表の構造電荷 $e_r(X)$ の値より, (9), (10) 及 (11) 式に依りて e_r を計算し得る. 併し, 此の方法は第 II 報に於て指摘せる如く, 単原子置換基の場合にのみ許される. 故に他の複合置換基の場合に於ては第 II 報に於ける如く, $\mu_{ind} = \mu_{all}$ を假定した. 第 1 表に計算に使用したる双極子能率が與へられてゐる.

(5) 式に依りて, 實測値の脂肪酸の比較酸度より構造電荷 $e_r(X)$ を求める事も可能である. 第 I 報第 1 表に此の方法にて求めたる値をも掲げた.

III 計算結果

以上の方法によりて, 置換脂肪酸の比較酸度を計算せる結果は第 2 表に示されてゐる. 第 2 表に於て, 鹽化, 臭化及沃化醋酸を除き計算値の比較酸度と實測値のそれとはよく一致することが分る. 是等置換醋酸の場合に於ける違背に就ては後章に於て考察されるであらう.

扨て此種の比較に於て通常 $\Delta pK = -\log (K_X/K_H)$ が用ひられてゐる. 併し此の比較法は著

Table 2.¹³⁾
Specific acidity of substituted aliphatic acids.

Acid	$K \times 10^5$	Ref.	K_X/K_H (obs)	K_X/K_H (calc)	$\epsilon(O) \cdot 10^{19}$ e.s.u.
$H(CH_2)COOH$	1.754	6)			
	1.73 (18°)	11)			
$H(CH_2)_2COOH$	1.336	6)			
	1.32 (18°)				
$H(CH_2)_3COOH$	1.515	6)			
	1.53	10)			
$H(CH_2)_4COOH$	1.38	6)			
	1.51 (18°)	10)			
$H(CH_2)_5COOH$	1.32	6)			
	1.43 (18°)	10)			
$H(CH_2)_6COOH$	1.28	6)			
	1.42 (18°)	10)			
$H(CH_2)_7COOH$	1.275	6)			
$H(CH_2)_8COOH$	1.11	6)			
$Cl(CH_2)COOH$	137.8	6)	78.6	316	0.0638
	149 (18°)	11)	86.1 (18°)	363 (18°)	
$Cl(CH_2)_2COOH$	8.0 (18°)	11)	6.06 (18°)	11.7 (18°)	0.0267
$Cl(CH_2)_3COOH$	3.0	9)	1.98	2.36	0.0117
$Cl(CH_2)_4COOH$	2.04	9)	1.48	1.46	0.00515
$Br(CH_2)COOH$	129 (18°)	11)	74.6 (18°)	188 (18°)	0.0567
$Br(CH_2)_2COOH$	10.2 (18°)	11)	7.73 (18°)	8.91 (18°)	0.0237
$Br(CH_2)_3COOH$	2.60	9)	1.72	2.14	0.0104
$Br(CH_2)_4COOH$	1.91	9)	1.38	1.40	0.00458
$I(CH_2)COOH$	70 (18°)	11)	40.5 (18°)	70.0 (18°)	0.0460
$I(CH_2)_2COOH$	8.2 (18°)	11)	6.21 (18°)	5.96 (18°)	0.0193
$I(CH_2)_3COOH$	2.30	9)	1.52	1.96	0.00847
$I(CH_2)_4COOH$	1.71	9)	1.24	1.32	0.00374
$HO(CH_2)COOH$	13.03	7)	7.43	(7.43)	(0.00222)
$HO(CH_2)_2COOH$	3.10	9)	2.32	2.31	0.00928
$HO(CH_2)_3COOH$	1.93	9)	1.27	1.44	0.00406
$HO(CH_2)_4COOH$	—		—	1.17	0.00179
$C_6H_5(CH_2)COOH$	4.88	6)	2.78	(2.78)	(0.0113)
$C_6H_5(CH_2)_2COOH$	2.19	6)	1.64	1.53	0.00472
$C_6H_5(CH_2)_3COOH$	1.75	6)	1.16	1.20	0.00205
$C_6H_5(CH_2)_4COOH$	—		—	1.09	0.000910
$HOOC(CH_2)COOH$	158 (18°)	7)	91.3 (18°)	(91.3) (18°)	0.0489
$HOOC(CH_2)_2COOH$	6.32 (18°)	7)	4.79 (18°)	6.61 (18°)	0.0204
$HOOC(CH_2)_3COOH$	4.79 (18°)	7)	3.13 (18°)	1.89 (18°)	0.00686
$HOOC(CH_2)_4COOH$	3.85 (18°)	7)	2.55 (18°)	1.44 (18°)	0.00394
$HOOC(CH_2)_5COOH$	3.19 (18°)	7)	2.23 (18°)	1.17 (18°)	0.00172

$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	3.05 (18°)	7)	2.15 (18°)	1.08 (18°)	0.000793
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	2.88 (18°)	7)			
	2.81	10)	2.20	1.03	0.000356
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	2.70	9)	2.43	1.01	0.000160
$-\text{OOC}(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	0.216 (18°)	7)	0.125 (18°)	(0.125) (18°)	(-0.0225)
$-\text{OOC}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	0.229 (18°)	7)	0.173 (18°)	0.419 (18°)	-0.00940
$-\text{OOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	0.376 (18°)	7)	0.246 (18°)	0.685 (18°)	-0.00408
$-\text{OOC}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$	0.389 (18°)	7)	0.258 (18°)	0.846 (18°)	-0.00181
$-\text{OOC}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	0.374 (18°)	7)	0.262 (18°)	0.928 (18°)	-0.000812
$-\text{OOC}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$	0.385 (18°)	7)	0.271 (18°)	0.967 (18°)	-0.000364
$-\text{OOC}(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	0.386 (18°)	7)			
	0.385	10)	0.302	0.985	-0.000164
$-\text{OOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	0.250	9)	0.225	0.993	-0.735 · 10 ⁻⁴
$+\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	492	8)	281	(281)	(0.0625)
$+\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	25.1	8)	18.8	10.5	0.0261
$+\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	5.89	8)	3.89	2.74	0.0113
$+\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$	5.37	8)	3.89	1.57	0.00503
$+\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	4.68	8)	3.55	1.23	0.00225
$+\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$	3.72	8)	2.12	1.10	0.00101
$+\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	2.25	8)	1.57	1.001	0.848 · 10 ⁻⁶
$\text{H}(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	(1.43)	8)			

- 6) Dippy, *Chem. Rev.*, **25**, 151 (1939).
 7) Adell, *Z. physik. Chem.*, **A 185**, 161 (1939).
 8) Neuberg, *Proc. Roy. Soc.*, **A 158**, 68 (1937).
 9) Landolt-Börnstein, *Physikalische chemische Tabellen*, Hauptwerk (1923).
 10) Ibid., *Dritter Ergänzungsband* (1936).
 11) Larson, *Z. physik. Chem.*, **A 165**, 53 (1933).
 12) In this table and the others, the dissociation constants are the data for aqueous solutions at 25°C, when they are not specified. The K_X/K_H values with parenthesis show that they were used in the calculations of the structural charges for the corresponding substituents.

者のそれより鋭敏ではない。例へば $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{COOH}$ の場合に於て比較酸度の實測値と計算値の比は 1:4.02 であるが、 ΔpK にては 1:1.32 となりて相當の一致を示す。故に定量的研究には、 K_X/K_H を使用した方がよい。

尚ほ分極性置換基 COOH とイオン置換基 COO^- 及 NH_3^+ に於て、實測値は酪酸以上に於て炭素結鎖の長さに無關係に一定であることが分る。之は COOH 基と是等の基との相互作用によりて酸分子が彎曲し、此の兩者の距離が或一定距離に近接する爲、置換基の影響が媒質を通りて直接解離性水素に傳達されるに依る如く考へられる。(V. 論議の部参照)

m 及 p-置換安息香酸に就ての結果は夫々第3及4表の如くである。兩者共實測値と計算値の一致は十分である。但し p-酸に於ける一致は(8)式に於て、共鳴電荷 $e_c(O)$ に對して導入せる 1/2 なる因子による。次に此の因子の意味を考察せんとする。

Table 3.
Specific acidity of m-substituted benzoic acids.

Acid	K·10 ⁵	Ref.	K _X /K _H (obs)	K _X /K _H (calc)		ε(O)·10 ¹⁸ e.s.u.	
				From dipole moment or dissociation constant of X·CH ₃ · COOH	From rate of nitration	From dipole moment or dissociation constant of X·CH ₃ · COOH	From rate of nitration
m-X·C ₆ H ₄ · COOH X=H	6.27 0.513* 2.29† 6.5 (20°) 6.52(18°)	6) 6) 6) 13) 13)					
F	13.65 1.41*	6) 6)	2.18 2.74*	2.74	2.00	0.0112	0.00771
Cl	14.8 1.45*	6) 6)	2.36 2.83*	2.35	2.36	0.00947	0.00950
Br	15.4 1.35*	6) 6)	2.46 2.63*	2.14	2.38	0.00842	0.00960
I	14.1 1.41*	6) 6)	2.25 2.74*	1.86	1.97	0.00687	0.00750
OH	8.3 2.43†	6) 6)	1.32 1.06†	1.35		0.00330	
COOH	29.0	14)	4.63	2.34		0.00945	
CH ₃	5.35	6)	0.853		0.909		-0.00106
C ₆ H ₅				1.16		0.00168	
NO ₂	32.1	6)	5.12	5.67		0.0192	
CH ₃ O	8.17 2.87†	6) 6)	1.30 1.25†	1.55		0.00482	
C ₆ H ₅ O	11.2	6)	1.78	1.79		0.00643	
CN	19.9	9)	3.17	5.60 1.47		0.0191 0.00424	
COO ⁻	2.5 (18°)	14)	0.0383(18°)				
+NH ₃	126 (20°)	10)	19.4 (20°)				

* 50% CH₃OH-aqueous solution.† 25% C₂H₅OH-aqueous solution.

13) Landolt-Börnstein, Physikalische Chemische Tabellen, Erster Ergänzungs Band (1927).

14) Ibid., Zweiter Ergänzungsband (1931).

Bennet 及 Glasstone⁹⁾ はベクトル加法に依りて p-ハロゲン及 p-ニトロ置換のフェノール、アニソール及アニリンの双極子能率を研究したるに、之は OH, OCH₃ 及 NH₂ とハロゲン及ニトロ基による双極子能率の他に、新しき附加的双極子能率を含んでゐることを認めた。而

9) Bennett & Glasstone, *Proc. Roy. Soc.*, 145 A, 71 (1934).

Table 4.
Specific acidity for p-substituted benzoic acids.

Acid	$K \cdot 10^5$	Ref.	K_X/K_H (obs)	K_X/K_H (calc)		$q(O) \cdot 10^{10}$ e.s.u.	
				From dipole moment or dissociation constant of $X \cdot CH_2 \cdot$ $COOH$	From rate of nitration	From dipole moment or dissociation constant of $X \cdot CH_2 \cdot$ $COOH$	From rate of nitration
p-X·C ₆ H ₄ · COOH							
X=F	7.22	6)	1.15	1.61	1.43	0.00532	0.00398
	0.832*	6)	1.62*				
Cl	10.55	6)	1.68	1.61	1.69	0.00530	0.00584
	1.00	6)	1.95*				
Br	10.77	6)	1.71	1.57	1.73	0.00503	0.00605
	0.933*	6)	1.82*				
I				1.39	1.44	0.00365	0.00402
	1.00*	6)	1.95*				
OH	2.9	6)	0.463	0.478			-0.00819
	0.750†	6)	0.328				
CH ₃	4.24	6)	0.676		0.782		-0.00273
CH ₃ O	3.38	6)	0.539	0.685		-0.00418	
	1.16†	6)	0.507†				
C ₆ H ₅ O	3.00	6)	0.478				
CN	31.0	14)	4.94	7.33		0.0221	
COOH	31.0	14)	4.95	2.48		0.0151	
COO ⁻	1.5 (16°)	14)	0.230				
NH ₃ ⁺	588 (20°)	10)	90.5				
NO ₂	37.6	6)	6.00	5.32		0.0185	
C ₂ H ₅	4.44	6)	0.708				
iso-C ₃ H ₇	4.43	6)	0.707				
tert-C ₄ H ₉	3.98	6)	0.635				
C ₂ H ₅ O				0.676		-0.00437	

* 50% CH₃OH-aqueous solution.

† 25% C₂H₅OH-aqueous solution.

して此の能率はベンゼン核を通して前者の基より後者の基へ向ふのである。此の生ずる理由は恐らく是等のパラ置換體に於て、パラ置換基同志の相互作用(附加的共鳴効果)に依り他の新しき電子移動が生ずるによる如く思はれる。此の結果ハロゲンの共鳴効果は減少し、NO₂のそれは増大することが理解される。COOH基の構造は複雑なるが爲 p-置換酸を彼等の如くベクトル加法によりて研究することは困難である。然し此の場合に於ても前述の如き附加的共鳴効果が起り得ると想像される。故に計算の便宜の爲、凡ての置換基の共鳴効果は此の附加的共鳴効果の爲 1/2 に減少するとした。之は NO₂ 基に對しては明かに事實に反する假定である。實際に於て、上掲の諸表及以下の諸表より NO₂ 置換酸の酸度の計算値は實測値より

小なることが見られる。

IV Hammett 方程式

Hammett¹⁰⁾ は各種の化学平衡及反応速度に対する置換基の影響を研究し、次の如き所謂 Hammett 関係式の成立することを確めた。

$$\log K_X = \log K_H + \sigma\rho \quad (12)$$

(12) 式に於て K_X 及 K_H は夫々置換及非置換体の平衡恒数(或は速度恒数)、 σ は置換基 X に特有なる恒数、 ρ は反応物質例へば酸に關係する恒数である。次に彼は σ 及 ρ を個々別々に定めるため $X \cdot C_6H_4 \cdot COOH$ の解離平衡に於ける ρ を 1 と置き、種々の置換基に對する σ 及種々の平衡及反應に對する ρ の値を定めて、表示してゐる。

(1) σ 及 ρ の理論的計算

Hammett 方程式は本報の (4) 式、即ち

$$-\delta \Delta F^\circ = a\varepsilon(O) = RT \ln (K_X/K_H) \quad (4a)$$

に相當する。故に (12) 及 (4a) 式より

$$\sigma\rho = \frac{a\varepsilon(O)}{2.303 RT} \quad (13)$$

なる關係が成立する。即ち σ は置換及非置換安息香酸(此の場合、 $\rho=1$)の自由エネルギーの差を $2.3 RT$ の單位にて表はせるものである。(13) 式に於て $\varepsilon(O)$ は構造電荷より求められる量である。故に (6) 及 (7) 式に依りて置換安息香酸の $\varepsilon(O)$ を求むれば (13) 式に依りて σ を計算し得る。第 5 表に於て斯かる方法にて計算せる結果と Hammett に依りて與へられたる數値が比較されてゐる。表に於て σ_i は安息香酸の $\varepsilon_m(O)$ より、 σ_r は $\varepsilon_p(O) - \varepsilon_m(O)$ なる値より求めたる數値である。Hammett の實驗的に求めたる σ 値と著者の求めたる數値との一致は十分であると言ひ得よう。

(13) 式より

$$\rho = \frac{a'\varepsilon'(O)}{a_b\varepsilon_b(O)} \quad (14)$$

なる關係式を得る。茲に於て $\varepsilon'(O)$ 及 $\varepsilon_b(O)$ は夫々考慮中の酸及安息香酸の水酸基性酸素の電荷を示し、 a' 及 a_b は夫々の酸に對する前述の恒数を示す。今 $a' \simeq a_b$ と假定してフェニル醋酸、フェニルプロピオン酸、桂皮酸等に對する ρ を求むれば第 6 表の如くなり Hammett 値との一致は満足すべきものであることが分る。但し桂皮酸に於て側鎖 $-CH=CH \cdot COOH$

10) Hammett, Physical Organic Chemistry (McGraw-Hill, 1940), p. 160.

Table 5.¹⁵⁾
The σ values.

Substituent	σ_i		σ_r	
	Hammett	Calculated	Hammett	Calculated
F	0.337	0.438 0.302*	-0.275	-0.230 -0.146*
Cl	0.375	0.371 0.372*	-0.146	-0.163 -0.143*
Br	0.391	0.330 0.376*	-0.159	-0.133 -0.139*
I	0.352	0.269 0.294*	-0.076	-0.126 -0.136*
CH ₃	-0.069	-0.0415*	-0.101	-0.0657*
NH ₂	-0.161	-0.322	-0.499	-0.0192
NO ₂	0.710	0.754	0.0689	0.021 0.0328*
CN	0.678	0.748	0.193	0.117
COOH	0.355	0.370	0.0290	0.0243 0.0750*
OH	0.121	0.129†	-0.455	-0.450
OCH ₃	0.115	0.189†	-0.383	-0.339
OC ₂ H ₅	0.150	0.166†	-0.40	-0.364
OC ₆ H ₅	0.250	0.242†	-0.571	—
C ₆ H ₅	0.218	0.0658†	-0.209	—

15) Here, the symbols, * and †, represent the values obtained from rates of nitration and from dissociation constants of acids, respectively; and the other values without notation were calculated from dipole moments.

Table 6.
The ρ values.

Acid	ρ (Hammett)	ρ (Calculated)
C ₆ H ₅ COOH	1	1
C ₆ H ₅ ·CH ₂ ·COOH	0.471	0.366
C ₆ H ₅ ·CH ₂ ·CH ₂ ·COOH	0.212	0.152
C ₆ H ₅ ·CH=CH·COOH	0.466	0.457

は共軛二重結合系である故、3個の炭素及カルボニール酸素は同一電荷を有するとした。

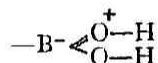
(14) 式に依りて ρ は考慮中の或置換及非置換酸の自由エネルギーの差と同一置換及非置換安息香酸の自由エネルギーの差の比であることが分る。且つ之は構造電荷には無関係にして、専ら置換基の影響の傳達様式にのみ関係することが理解される。

以上の如き方法にて、フェノール、アニリウムイオン、ジメチルアニリウムイオン、フェ

Table 7.
The ρ values.

Acid	ρ (Hammett)	ρ (Calculated)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	2.01	5.45
$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}_3^+$	2.73	2.31
$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}(\text{CH}_3)\text{H}^+$	3.99	2.16
$\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{OH})_2$	2.143	2.04
$\text{C}_6\text{H}_5\text{AsO}(\text{OH})_2$	0.823	0.790

ニル硼素酸及フェニル硼素酸等に就き ρ を求むれば第7表の如くである。茲に於てフェノールの理論値の Hammett 値よりの違背は殊に著しい。之は此の場合 $a' = a_b$ なる假定の不當なることに依る。今 $a_b = 2.5 a'$ を假定すれば理論値は實測値と一致する。即ちフェノールの OH 結合は安息香酸のそれより、2.5 倍程弱く分極されてゐるとするのである。之は安息香酸がフェノールより 6.00×10^5 倍強い酸である事實と定性的に一致する。次にフェニル硼素酸の ρ は次の如き假定の下になされた。硼素原子には空位の π 分子軌道がある爲、次の如く



二重結合を作り得ると考へるのである。硼素が3價原子であるに不拘、斯くの如く4價原子の如く作用する事は他の硼素化合物(例へば B_2H_6)にも認められる所であつて、上述の原因に依るとされてゐる。¹¹⁾

之を要するに何れの場合に於ても(14)式に於て $a' \simeq a_b \simeq 1/1.3$ (電子單位/Å) と置く事により、 ρ を計算し得る。従つて、構造電荷より著者の理論に依りて置換及非置換酸の比較酸度を計算し得るのである。若しも、之が實驗と一致しない時には以上の假定が成立しないか、或は分子構造の可變性(即ち二重結合の生成、分子の彎曲等)によるものと断すべきである。

(2) Hammett 値に依る比較の意義

以上に於て、置換及非置換酸の比較酸度に對する理論値と實驗値の對比を行ふに當り、紙數を省く爲、數多の實驗より求めたる Hammett 値 σ 及 ρ と理論的に求めたる是等の値の對比を以てした。今是等の對比の意義を明かにする爲、フェニル醋酸に對する置換及非置換酸の比較酸度の理論値と實測値を第8表に例示する。表に於て第2列は解離性水素に結合せる酸素の電荷、第3及第4列は夫々 K_X/K_H の理論値及實測値である。第6表に依ればフェニル醋酸の ρ の實驗値と理論値は約21%の違背を示してゐるに拘らず、第8表の K_X/K_H の理論及實測値は満足すべき一致を示す。第6及7表の凡ての酸に對して第8表 A, B の如き計算結果が對應する。仍而比較酸度の理論値と實測値の一致度を推測し得るであらう。

11) The Nature of the Chemical Bond, p. 239 (1939).

Table 8.
Specific acidity of $X \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot COOH$.

[A] m-Acid.

	Substituent						
	F	Cl	Br	I	CH ₃	NO ₂	OCH ₃
$\epsilon_m(O) \cdot 10^{10}$ e.s.u.	0.00413	0.00349	0.00311	0.00253	-0.00039	0.00708	0.00178
K_X/K_H (calc)	1.46	1.37	1.32	1.26	0.965	1.90	1.17
K_X/K_H (obs)		1.48		1.42		2.21	

[B] p-Acid.

	Substituent						
	F	Cl	Br	I	CH ₃	NO ₂	OCH ₃
$\epsilon_p(O) \cdot 10^{10}$ e.s.u.	0.00199	0.00198	0.00188	0.00136	-0.00100	0.00794	-0.00132
K_X/K_H (calc)	1.20	1.19	1.19	1.13	0.914	2.05	0.888
K_X/K_H (obs)	1.16	1.32	1.33	1.36	0.875	2.89	0.893

V 討 議

(1) 以上に於て置換基の影響は主として化学結合に依りて、反應する結合にまで傳達されるとした。即ち (2) 式に於て解離性水素に直接結合せる原子以外の原子電荷の影響を無視した。之は恐らく透電恒数の無限大なる溶媒に於てのみ許容されることであらう。故に正確なる理論に於ては電場説即ち置換基の影響の空間的傳達をも考慮に入れなければならない。次に後者の寄與に就き考察せんとする。

溶媒の透電恒数の比較酸度への影響に就きて、多くの研究がある。^{12) 13) 14)} Minnick 及 Kilpatrick¹⁵⁾ は兩者の關係に就き次の如き實驗式を提出した。

$$\ln \frac{K_X}{K_H} = A + B/D \quad (15)$$

茲に於て A 及 B は恒数、D は溶媒の透電恒数である。彼等は次の如き 3 個の興味ある事實を指摘してゐる。(i) (15) 式に於て B は一般に極めて小なる恒数にて、D の或範圍内に於て $\ln(K_X/K_H) \simeq A$ と置き得ること。之は本研究に於て、置換基の影響の結合による傳達のみを考へて、媒質傳達を考慮しないことの妥當性を證明するものである。(ii) $1/D$ が更に大になると、 $\ln(K_X/K_H)$ は極大を通りて減少し始めること。之は (2) 式に依りて當然に期待されることである。(2) 式に於て置換基を除き凡ての原子電荷は解離性水素に結合せる酸素と同一符號

12) Wynne-Jones, *Proc. Roy. Soc., A* 140, 440 (1933).

13) Minnick and Kilpatrick, *J. Phys. Chem.*, 43, 259 (1939).

14) Elliot and Kilpatrick, *ibid.*, 45, 454, 466, 472, 485 (1941).

の電荷を持つ。故に $1/D$ が大なるに従ひ、(2) 式に依りて、置換基の影響は漸次大になるが或程度以上大になると解離性水素より最も大なる距離にある置換基それ自身の有する電荷(即ち $-e_s(X)$) も影響を持つ様になる。故に $|\delta\Delta F|$ は減少し始める。(iii) $\ln(K_X/K_H)$ は D の一義的函数にあらざる事。即ち同一 D の溶媒に就ても其の組成に關係すること。之は Magee, 李及 Eyring⁶⁾ の研究より期待される事である。即ち彼等は酸解離に於て、溶媒分子が正負兩イオンに凝結することを示してゐる。故に溶媒分子の特性に依りて凝結に差異を生じ、従つて $\delta\Delta F^\circ$ に變化を生ずる様になる。

第2表に於て醋酸の Cl, Br, CN 等負電性の強い置換基による置換酸の比較酸度が理論値より小なるのは是等置換基と解離性水素との距離が近き爲、前者の電荷の影響が媒質を通りて後者に直接傳達されるによる如く思はれる(前記(ii)の項参照)。然し此の影響はプロピオン酸に於て既に無視し得る程にて(第2表)、置換基及解離性水素間の距離の増大(従つて有効透電恒数の増大)と共に急激に減少するものである。故に置換基の影響の媒質傳達は結合傳達に比し、一般に、一次近似に於て無視し得ると考へられる。

(2) 上述の理論及實驗的見地よりすれば、置換基の影響に關し、媒質傳達を重視する所謂電場説は誤謬の如く考へられる。此の説の唯一の強味は簡單なる假定に依りてよく置換基と COOH 基との距離に關し實測値に近き原子距離を與へることである。併し其の理論自體に於て既に多くの假定と平均化の方法が含まれてゐることに注意しなければならない。例へば Kirkwood 及 Westheimer⁴⁾ は酸分子を球狀或は橢圓體狀の低透電體 ($D \simeq 2$) と假定し、之を高透電媒質中(水, $D \simeq 80$) の穴と考へて、其の有効透電恒数を求めた。而して之を、例へば醋酸の場合に於て、 $RT \ln(K_1/4K_2) = e^2/(rD)$ に代入して r を計算するのである。但し K_1, K_2 は醋酸の第1及第2解離恒数、 e は電子電荷である。斯かる方法にて Bjerrum 理論にては計算不可能の場合例へば醋酸の場合等に於ても r のよき値を得てゐる。併し此の場合、巨視的現象のみに應用すべき透電恒数を1個の分子に就ても考へるのは當を得たるものにあらず、一種の平均化の方法としてのみ許されるであらう。且つ電場説支持者等^{3) 4) 5)} は何れも酸中の解離性水素に對し一電子單位の電荷を與へてゐるが、之は完全電離に於てのみ許される事である。故に正確なる考察に於ては、著者の理論に於ける如く、正規酸分子中の $\text{O}-\text{H}$ 結合の分極度を考慮しなければならない。實際に於て著者の推算に依れば此の H 原子は $0.75e$ の電荷しか持つてゐないことが分つた。尚ほ此の理論は著者の理論の如く、凡ての場合によく適用されるものでないことを附言して置く。電子移動説の下に、實驗的見地より脂肪酸の酸度を系統化せんとする試みは最近 Branch 及 Calvin¹⁵⁾ によりてなされてゐる。讀者の御参照を乞ふ。

15) Branch and Calvin, The Theory of Organic Chemistry (Prentice Hall, 1941) p. 224.

VI 總 括

(1) 置換基の酸度に対する影響は

$$RT \ln (K_X/K_H) = a\epsilon(O) \quad (a)$$

にて與へられる。茲に於て K_X 及 K_H は夫々置換及非置換酸の解離恒數、 $\epsilon(O)$ は置換基に依りて解離性水素に結合せる原子例へば O, N, B, As 等に誘起されたる電荷、 a は此の水素の結合手の分極度並に其の距離に關係する恒數にして、 $1/1.3$ (電子單位/Å) と置き得る。

(2) 置換基の影響の結合手傳達に対する著者の理論(第 I 報)と著者の提出せる負電性の新尺度即ち置換基の構造電荷(第 I 報)を應用して、脂肪酸及芳香酸の置換及非置換酸の比較酸度を求めたるに満足すべきものであつた。

(3) Hammett 方程式中の σ 及 ρ を理論的に求めたるに實驗値との一致は十分であつた。従つて是等の恒數の意義をより鮮明にし得た。

(4) 媒質傳達に依る置換基の影響は結合手傳達によるそれに比し一次近似に於て無視し得る。

(5) 置換及非置換酸の比較酸度計算に於て實驗値と理論値との大なる違背は、多くの場合、(a) 式中の恒數 a の變化と分子構造の變化とに起因する故特別の考慮を要する。

本研究は著者が在外中、Princeton 大學に於て Eyring 教授の御懇篤なる御指導の下になされた。茲に厚く感謝すると共に、著者の在外研究に對し種々御盡力下されし恩師堀場教授に深謝する。

京都帝國大學
化學研究所

(昭和 17 年 11 月 21 日受領)

THE EFFECT OF ORGANIC SUBSTITUENTS ON REACTIVITY.

III. The Theory of Acid-Strengths of Substituted Acid.

By TAKEKI RI.

(Abstract)

- (1) The effect of substituents on acid-strength is represented by the formula,

$$RT \ln (K_X/K_H) = a\epsilon(O), \quad (a)$$

where, K_X is the dissociation constant of a substituted acid, K_H , that of the unsubstituted acid, $\epsilon(O)$, the charge due to the substituent on the oxygen atom combined with the ionizing hydrogen, and a , a constant which is related to the polarizability of the OII bond and the bond length of the latter. The author puts $a=1/1.3$ (electronic unit/Å).

(2) Making use of the results obtained in Part I, the author calculates the relative acid-strengths, K_X/K_H , of substituted aliphatic and aromatic acids, the results being gratifying.

(3) The meaning of the constants σ and ρ in the Hammett's equation is considered, and they are calculated theoretically. The calculated values of the constants agree with the experimental values satisfactorily.

(4) The effect due to space (medium) transmission of substituent effect is negligible in the first approximation compared with the bond transmission of the latter.

(5) The deviation between the calculated and observed values of K_X/K_H is attributed frequently to the structural changes due to resonance effect.

Institute for Chemical Research,

Kyoto Imperial University.

(Nov. 21, 1942)